

整理番号:2037150055 発送番号:092823 発送日:平成19年 2月27日 2

・備考

請求項1-13、19に係る発明は、引用文献1-2のそれぞれに記載された発明である（引用文献1の【特許請求の範囲】、【0043】-【0064】、【図4】、【図7】等参照、引用文献2の全文参照）。

- ・請求項1、3-5、8-13、19
- ・引用文献3
- ・備考

請求項1、3-5、8-13、19に係る発明は、引用文献3に記載された発明である（引用文献3の【特許請求の範囲】、【0032】-【0039】、【図1】、【図5】等参照）。

- ・請求項1-2、4-8、11-13、19
- ・引用文献4
- ・備考

請求項1-2、4-8、11-13、19に係る発明は、引用文献4に記載された発明である（引用文献4全文参照）。

- ・請求項1、6-8、11-13、19
- ・引用文献5
- ・備考

請求項1、6-8、11-13、19に係る発明は、引用文献5に記載された発明である（引用文献5の【特許請求の範囲】、【0025】-【0027】等参照）。

## B. 理由2について

- ・請求項14-16
- ・引用文献1-6
- ・備考

引用文献6に例示されているように、当該技術分野では、触媒層に他の無機物を混合することは周知である。

- ・請求項17-18

- ・引用文献 1 - 7
- ・備考

引用文献 7 に例示されているように、当該技術分野では、触媒層に多孔質膜を採用することは周知である。

#### C. 理由 3 について

- ・請求項 1 - 2、4 - 7、11 - 13
- ・引用先願 8
- ・備考

請求項 1 - 2、4 - 7、11 - 13 に係る発明は、引用先願 8 の国際出願日における国際出願の明細書、請求の範囲又は図面に記載された発明と同一である（引用先願 8 の国際出願日における国際出願の明細書、請求の範囲又は図面の全文参照）。

#### 引用 文 献 等 一 覧

1. 特開 2000-228204 号公報
2. 国際公開第 02/054514 号
3. 特開 2000-243404 号公報
4. 国際公開第 02/084767 号
5. 特開平 08-078021 号公報
6. 特開 2002-246033 号公報
7. 特開 2000-353528 号公報
8. 優先権主張（優先日 2002 年 8 月 16 日）を伴う特願 2004-5288  
92 号（国際公開第 04/017446 号）

← References

#### 先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野      IPC H01M4/86-H01M4/98  
                        H01M8/00-H01M8/24

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせがございましたら下記までご連絡下さい。

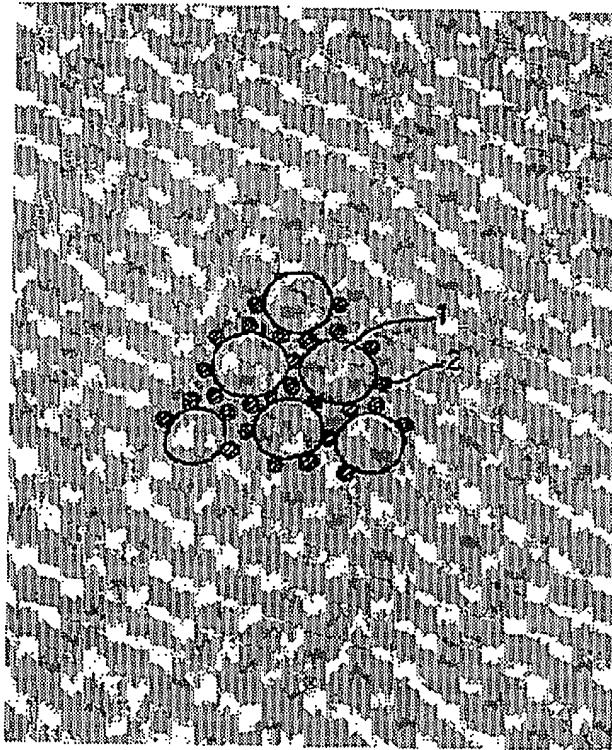
特許審査第三部 金属電気化学 審査官 前田寛之

**ELECTRODE CATALYST LAYER FORMING PASTE**

Publication number: JP8078021  
Publication date: 1998-03-22  
Inventor: AZEYANAGI NAOKO; KAWAHARA TATSUYA  
Applicant: TOYOTA MOTOR CORP  
Classification:  
- International: H01M4/88; H01M4/90; H01M4/98; H01MB/10; H01M4/88; H01M4/90;  
H01M4/96; H01M8/10; (IPC1-7): H01M4/88; H01M8/10  
- European:  
Application number: JP19940238502 19940905  
Priority number(s): JP19940238502 19940905

[Report a data error here](#)**Abstract of JP8078021**

**PURPOSE:** To provide an electrode catalyst layer forming paste capable of enhancing the efficiency of electrode reaction by dispersing a catalyst carrying carbon in a polymer resin solution and bonding a basic functional group to an aromatic ring on the surface of the carbon.  
**CONSTITUTION:** In an electrode catalyst layer forming paste, a basic functional group is bonded to an aromatic ring on the surface of catalyst carrying carbon. The basic functional group is ionized and converted into a cation in a polymer resin solution, and the catalyst carrying carbon 1 is dispersed therein to form the electrode catalyst layer forming paste. In an electrode catalyst layer formed with the electrode catalyst layer forming paste, the catalyst carrying carbon 1 does not coagulate, and individual catalyst carrying carbon 1 is covered with a polymer resin 2. In the electrode catalyst layer, three-phase interface is formed in the vicinity of the individual catalyst carrying carbon 1 and reaction sites are sufficiently increased.



Data supplied from the espacenet database - Worldwide

## 引用文献 5

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-78021

(43)公開日 平成8年(1996)3月22日

(51)Int.Cl.\*

H01M 4/88  
8/10

識別記号

序内整理番号

K

9444-4K

F I

技術表示箇所

## 審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)

(21)出願番号

特願平6-238502

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日 平成6年(1994)9月5日

(72)発明者 畠柳 直子

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 川原 雅也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

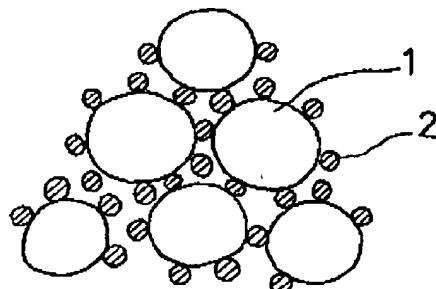
(74)代理人 弁理士 下出 雄史 (外1名)

(54)【発明の名称】電極触媒層形成用ペースト

## (57)【要約】

【目的】電極触媒層における電極反応の効率をより向上することのできる電極触媒層形成用ペーストを提供する。

【構成】白金触媒を担持した触媒担持カーボンを、その表面芳香族環に塩基性の官能基であるアミノ基( $-NH_2$ )が結合したカーボンとしたり、正電荷が帯びたカーボンとする。そして、アミノ基( $-NH_2$ )結合済みの触媒担持カーボンや正電荷帯電済みの触媒担持カーボンを、燃料電池と電解質膜と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液に混ぜ合わせ分散させる。この際、触媒担持カーボンは、カーボン同士で反発し合って凝集せず、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液中に均一に分散して確実に溶液中の高分子樹脂にて被覆される。



(2)

特開平8-78021

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を形成するためのペーストであって、触媒担持カーボンを前記固体高分子電解質膜と同質の高分子樹脂溶液中に分散して備え、該触媒担持カーボンの表面芳香族環には、塩基性の官能基が結合されていることを特徴とする電極触媒層形成用ペースト。

【請求項2】 水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を形成するためのペーストであって、触媒担持カーボンを正電荷に帯電させ、該正電荷に帯電した触媒担持カーボンを前記固体高分子電解質膜と同質の高分子樹脂溶液中に分散して備えることを特徴とする電極触媒層形成用ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

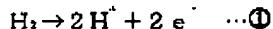
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を形成するための電極触媒層形成用ペーストに関する。

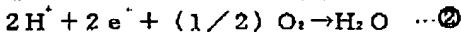
## 【0002】

【従来の技術】 電極触媒層を電極と共に用いる燃料電池では、固体高分子電解質膜の両面に電極触媒層を密着して備え、この固体高分子電解質膜をアノードとカソードの両電極（ガス拡散電極）で挟持する。そして、この燃料電池では、両電極においてその極性に応じて以下に記す反応式で示される電極反応を進行させ、電気エネルギーを得ている。

## 【0003】アノード（水素極）：



## 【0004】カソード（酸素極）：



【0005】アノードで式①の反応により生成した水素イオンは、 $H^+$  ( $H_2O$ ) の水和状態で固体高分子電解質膜を透過（拡散）し、膜を透過した水素イオンは、カソードで式②の反応に供される。このアノードおよびカソードにおける電極反応は、固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を反応サイトとして、当該電極触媒層で進行する。

【0006】そして、この電極触媒層を形成するには、電極触媒層形成用ペーストを固体高分子電解質膜に直接塗布する、或いは、ペーストから膜形成して得たシートを固体高分子電解質膜にプレスすることが行なわれている。ところで、この電極触媒層形成用ペーストは、特開平5-36418によれば、潤滑させた触媒担持カーボンを固体高分子電解質膜と同質の高分子樹脂溶液（ナフィオン溶液：ナフィオンは米国デュポン社の商品名）に混合して混練することで調製されている。このようにペーストを調製することで、触媒担持カーボンは高分子樹

脂溶液に分散されてその表面を固体高分子電解質膜で被覆される。この結果、電極触媒層における反応サイトの増大を通して、触媒による電極反応の効率向上を可能としている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のように調製された電極触媒層形成用ペーストでは、次のような問題点が指摘されている。

## 【0008】

本来、カーボンは強い疎水性を有し、固体高分子電解質膜に使用されるナフィオンは強い親水性を有する。このため、触媒担持カーボンをナフィオン溶液に混合して混練を行なうだけの調製を経た電極触媒層形成用ペーストでは、図6に模式的に示すように、互いの性質により触媒担持カーボン1はカーボン同士、ナフィオン（高分子樹脂）2はナフィオン同士で凝集する。つまり、従来の電極触媒層形成用ペーストでは、触媒担持カーボン1は凝集した状態でナフィオン溶液に分散していることになる。なお、図6では、ナフィオン2は、分子鎖が粒状に絡まったモデルとして示されている。

【0009】よって、この電極触媒層形成用ペーストの塗布を経て、或いは膜形成して得たシートのプレスを経て形成された電極触媒層は、図7に示すように、凝集したままの触媒担持カーボン1がナフィオン2に囲まれて覆われた触媒層となる。そして、凝集の最外縁部に位置する触媒担持カーボンしか固体高分子電解質膜で被覆されない。しかも、この最外縁部の触媒担持カーボンの一部表面しか被覆されない。このため、個々の触媒担持カーボンにおける触媒近傍での反応ガス（気相）、イオン伝達のナフィオン溶液（液相）、触媒担持カーボン

（固相）の三相界面の形成が不十分となって反応サイトが余り増大せず、電極反応の効率を十分向上することができない。

【0010】触媒担持カーボンのナフィオンによる被覆が不十分だからといって、ペーストにおけるナフィオンの量を過剰に増やしてもあまり実益がない。これは、余剰のナフィオンによって反応ガスの拡散経路が埋められ電極反応の効率が低下する虞があるからである。また、使用するナフィオン量の増大に伴いコスト増を招いてしまう。

【0011】本発明は、上記問題点を解決するためになされ、電極触媒層における電極反応の効率向上を一層推進することのできる電極触媒層形成用ペーストを提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために請求項1記載の電極触媒層形成用ペーストの採用した手段は、水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を形成するためのペーストであって、触媒担持カーボンを前記固体高分子電解質膜と同質の高分子樹脂溶液中に分散して備え、該触媒担持

(3)

特開平8-78021

3

カーボンの表面芳香族環には、塩基性の官能基が結合されていることをその要旨とする。

【0013】また、請求項2記載の電極触媒層形成用ペーストの採用した手段は、水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を形成するためのペーストであって、触媒担持カーボンを正電荷に帯電させ、該正電荷に帯電した触媒担持カーボンを前記固体高分子電解質膜と同質の高分子樹脂溶液中に分散して備えることをその要旨とする。

【0014】

【作用】上記構成を有する請求項1記載の電極触媒層形成用ペーストでは、触媒担持カーボンは、その表面芳香族環に塩基性の官能基が結合されている。そして、この塩基性の官能基は、高分子樹脂溶液中においてそのイオン化により陽イオンに変遷する。つまり、触媒担持カーボンの表面芳香族環には陽イオン化した塩基性の官能基が結合していることになる。このため、触媒担持カーボン同士は、電気的に反発しあい高分子樹脂溶液中で凝集することは少なくなる。しかも、高分子樹脂は、水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜と同質であることから、選択透過対象である水素イオン（陽イオン）に対して陰性のイオン交換基を有する。よって、図1の模式図に示すように、触媒担持カーボン1は高分子樹脂溶液における高分子樹脂2と電気化学的に引き合う。この結果、高分子樹脂溶液中における触媒担持カーボン1の分散は均一化すると共に、個々の触媒担持カーボン1について確実に高分子樹脂2にて被覆される。

【0015】そして、このようにして触媒担持カーボン1を分散して備える電極触媒層形成用ペーストから形成した電極触媒層では、図2に示すように、触媒担持カーボンの凝集は見られず、個々の触媒担持カーボン1が高分子樹脂2に閉まれて覆われる。このため、この電極触媒層においては、個々の触媒担持カーボンにおける触媒近傍に三相界面を形成して反応サイトを十分に増大することができる。

【0016】請求項2記載の電極触媒層形成用ペーストでは、触媒担持カーボンは正電荷に帯電されているので、触媒担持カーボン同士は、電気的に反発しあい高分子樹脂溶液中で凝集することは少なくなる。しかも、高分子樹脂は陰性のイオン交換基を有するので、触媒担持カーボンは高分子樹脂溶液における高分子樹脂と電気化学的に引き合う。この結果、高分子樹脂溶液中における触媒担持カーボンの分散は均一化すると共に、個々の触媒担持カーボンについて確実に高分子樹脂にて被覆される。

【0017】そして、請求項2記載の電極触媒層形成用ペーストから形成した電極触媒層であっても、触媒担持カーボンの凝集は見られず、個々の触媒担持カーボンが高分子樹脂に閉まれて覆われる。このため、この電極触媒層においては、触媒近傍に三相界面を形成して反応サ

4

イトを十分に増大することができる。なお、電極触媒層形成時において、塗布或いは膜形成の際に触媒担持カーボンの正電荷の帶電は消失するが、既に個々の触媒担持カーボンが高分子樹脂にて被覆済みなので、カーボン同士の凝集は起き得ない。

【0018】

【実施例】次に、本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。なお、以下の説明に際しては、本発明にかかる電極触媒層形成用ペーストにて形成した電極触媒層を有する燃料電池（固体高分子型燃料電池）について説明する。図3は、この実施例における燃料電池のセル構造の模式図である。

【0019】図示するように、セルは、膜状の電解質である電解質膜10と、この電解質膜10の膜面に密着したカソード側電極触媒層12およびアノード側電極触媒層14と、これら各電極触媒層に密着したカソード50およびアノード52と、各セルを仕切るセパレータ44とにより構成されている。

【0020】電解質膜10は、水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する固体高分子電解質膜であり、水素イオンを膜厚方向に沿って選択的に透過する。具体的に説明すると、電解質膜10は、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から作製された固体高分子電解質膜（例えばパーフルオカーボンスルホン酸高分子膜（商品名：ナフィオン、Du Pont社製））であり、その膜厚は120μm程度である。

【0021】カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14は、カソード50、アノード52と電解質膜10との間に介在し、これらのホットプレスを経ることで、電解質膜10の膜面および各電極の電解質側の電極表面に密着される。このカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14は、触媒として白金を20wt%担持したカーボン粒子が積層したものであり、後述の電極触媒層ペーストから作製される。なお、この作製工程については、後述する。また、図3においては、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14を構成するカーボン粒子は誇張して描かれている。

【0022】カソード50、アノード52は、多孔質でガス透過性を有すると共に導電性のカーボンクロスにカーボンブラックおよびテフロンを塗り込んで形成されており、その気孔率は60ないし80%である。また、このカソード50およびアノード52には、それぞれのセパレータ44側に流路41、流路43が形成されている。

【0023】上記した構成の燃料電池は、各極に流路41、43から燃料ガス（加湿水素ガス、酸素ガス）が供給されると、供給された燃料ガスは、カソード50、アノード52を透過（拡散）して、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14に到る。そして、その

50

(4)

特開平8-78021

5

燃料ガスは、当該電極触媒層において、上述した式①、②に示す反応に供される。つまり、アノード52側では、式①の反応の進行により生成した水素イオンは、 $H^+$  ( $H_2O$ ) の水和状態で電解質膜10を透過(拡散)し、膜を透過した水素イオンは、カソード50で式②の反応に供される。なお、この反応はカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14の触媒作用により促進して進行する。

【0024】次に、上記した燃料電池(セル)の製造工程について順を追って説明する。まず、電極触媒層形成用ペーストの調製について説明する。本実施例における電極触媒層形成用ペーストの調製では、以下の工程を経る。

【0025】第1のペースト調製工程：触媒担持カーボンへの塩基性の官能基結合工程；

白金触媒を20wt%担持したカーボン粒子を、硝酸( $HNO_3$ )で加熱処理して(加熱温度：約400℃)、カーボンの表面芳香族環をニトロ化( $-NO_2$ )する。次いで、ニッケルを還元触媒として用い、このニトロ基( $-NO_2$ )を水素で還元してアミノ基( $-NH_2$ )に置換する。こうして、触媒担持カーボンの表面芳香族環に塩基性の官能基であるアミノ基( $-NH_2$ )が結合される。

【0026】第2のペースト調製工程：触媒担持カーボンの分散工程；

第1のペースト調製工程を経て得られた触媒担持カーボン1gに対し、電解質膜10と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液(当該樹脂の固形分が5wt%で配合された溶液)を所定量(詳しくは後述の性能評価における表1に記載した電解質溶液量)秤量し、更に、有機バインダとして、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルおよびイソプロパノールをそれぞれ5mlずつ秤量し、この比率で触媒担持カーボンをフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液に混合する。混合に際しては、秤量した上記各原料を密閉容器に入れ込み、この密閉容器内で触媒担持カーボンを超音波分散させる。こうして、本実施例の電極触媒層形成用ペーストが調製される。

【0027】この第2のペースト調製工程において、触媒担持カーボンの表面芳香族環に結合した塩基性の官能基であるアミノ基( $-NH_2$ )は、高分子樹脂溶液中ににおいてそのイオン化により陽イオン(アンモニウムイオン)に変遷する。このため、触媒担持カーボン同士は、電気的に反発しあい高分子樹脂溶液中で凝集せず、フッ素系スルホン酸高分子樹脂の陰性のイオン交換基(スルホン基)と電気化学的に引き合う。この結果、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液との混合の間に、触媒担持カーボンは、均一に分散し確実に高分子樹脂にて被覆される。

【0028】その後は、調製済みの電極触媒層形成用ペーストから次のようにして電極触媒層を形成する。ま

6

ず、厚さ300μmのテフロンシートを水平に維持された平面板の上面に固定し、テフロンシート表面をエタノールで洗浄する。次いで、上記調製済みの電極触媒層形成用ペーストをテフロンシート表面に滴下し、ドクターブレードにより200μmの厚さで膜成形し、均一厚みのシートを得る。その後、このシートを、常温乾燥に付した後に100℃で真空乾燥に処する。この真空乾燥によりシートからは有機バインダーやアミノ基が除去される。

【0029】こうして電極触媒層形成用ペーストから得られたシートでは、触媒担持カーボンの凝集は見られず、個々の触媒担持カーボンが高分子樹脂に囲まれて覆われる。

【0030】そして、次のようにして燃料電池(セル)を完成された。まず、真空乾燥後のシートをテフロンシートごと電極サイズに裁断する。その後、裁断後のシートをテフロンシートごと電解質膜10の両膜面に重ねてホットプレス(126℃×100kg/cm<sup>2</sup>×90秒)した。これにより、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14が形成される。次いで、テフロンシートを除去してカソード50、アノード52で挟持し、再度のプレスを経て両電極触媒層を有する燃料電池(セル)が完成する。

【0031】完成した燃料電池における電極触媒層にあっても、その前段階のシートにて触媒担持カーボンの凝集は見られないことから、個々の触媒担持カーボンが高分子樹脂に囲まれて覆われる。このため、この電極触媒層においては、個々の触媒担持カーボンにおける触媒近傍に三相界面が形成され反応サイトは十分に増大する。

【0032】次に、上記したカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14を有する本実施例(第1実施例)の燃料電池の性能評価について説明する。対比する比較例燃料電池(従来品)は、第1のペースト調製工程(触媒担持カーボンへの塩基性の官能基結合工程)を経ることなく調製された電極触媒層形成用ペーストから両電極触媒層を形成した燃料電池である。そして、両燃料電池について、I-V特性を調べた。その結果を表1に示す。なお、評価条件は、以下の通りである。また、この表1には、後述する第2実施例における燃料電池の特性も載せられている。

【0033】電極面積: 13cm<sup>2</sup> (3.6cm×3.6cm);

セル温度: 75℃;

反応ガス圧: アノード: 水素0.2MPa (2ata);

カソード: 空気0.2MPa (2ata);

ガス加湿方法: バブリング法(アノード水温90℃、カソード水温80℃);

ガス利用率: アノード: 50%, カソード: 20%;

【0034】

【表1】

(5)

特開平8-78021

7

8

区 分	サンプル No.	電解質溶液量 (ml)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )		
			300	500	1000
電 池 圧 実 施 例	1	10	1	0.90	0.58
	2	5	1.02	0.92	0.61
	3	3	0.88	0.85	0.47
	1	10	1.02	0.92	0.60
	2	5	1.10	1.08	0.78
	3	3	1.10	1.08	0.74
	4	2	0.94	0.88	0.50
	5	1	0.80	0.82	0.45
	1	10	0.99	0.91	0.58
	2	5	1.07	1.05	0.70
第 2 実 施 例	3	3	1.11	1.08	0.74
	4	2	0.93	0.86	0.48
	5	1	0.88	0.80	0.40

＊1…触媒担持カーボン1gに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液量

【0035】この表1における数値（データ）は、次のようにして求めた。まず、実施例および比較例のそれぞれの燃料電池について、触媒担持カーボン1gに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（電解質溶液）の溶液体量が異なるものを作製した（サンプルNo. 1, 2, 3, 4, 5）。つまり、第2のペースト調製工程における触媒担持カーボン1gに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（電解質溶液）の秤量を表中の電解質溶液体量とし、それぞれの秤量で第2のペースト調製工程により調製したペーストにてそれぞれの燃料電池（サンプルNo. 1, 2, 3, 4, 5）の電極触媒層を形成した。

【0036】そして、触媒担持カーボン1gに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（電解質溶液）の溶液体量が異なる実施例および比較例の燃料電池のそれぞれについて、I-V特性を測定した。更に、得られたデータを次のようにして規格化した数値をデータとして表中に記入した。触媒担持カーボン1gに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（電解質溶液）の溶液体量が10mlで規定される比較例燃料電池について、電流密度が300mA/cm<sup>2</sup>の場合に測定された電池電圧値を1とし、他の電解質溶液量の燃料電池について種々の値の電流密度で測定された電池電圧値を規格化した。

【0037】この表1から実施例の燃料電池について以下の様な利点が判明した。

【0038】比較例の各燃料電池（サンプルNo. 1, 2, 3）についてのデータから、触媒担持カーボン1gに対する電解質溶液体量が5mlの場合（サンプルNo. 2）に、300, 500, 1000mA/cm<sup>2</sup>の各電流密度について高い電池電圧が得られた。よって、電解

質溶液量が5mlの場合が最適であり、この場合に、触媒担持カーボンにおける触媒近傍での三相界面の形成が最も進んでいると考えられる。

【0039】そして、比較例において最適である電解質溶液体量が5mlの場合についての第1実施例の燃料電池（サンプルNo. 2）では、上記の各電流密度について比較例の燃料電池（サンプルNo. 2）の電池電圧より10～20%高い電池電圧が得られた。特に、500mA/cm<sup>2</sup>以上の高電流密度領域で、電池電圧の差が顕著であった。よって、本実施例の燃料電池では、個々の触媒担持カーボンを確実に電解質溶液で被覆して触媒近傍での三相界面の形成をより促進できたといえる。この結果、データから明らかのように、実施例の電極触媒層形成用ペーストで電極触媒層を形成した燃料電池によれば、電極触媒層における電極反応の効率向上を一層推進することができる。

【0040】また、本実施例の燃料電池（サンプルNo. 3）では、触媒担持カーボン1gに対する電解質溶液体量が3mlと比較的少ない量の電解質溶液体量でありながら、比較例における最適な燃料電池（サンプルNo. 2）の電池電圧より10～20%高い電池電圧が得られた。これに対して、触媒担持カーボン1gに対する電解質溶液体量が3mlである比較例の燃料電池（サンプルNo. 3）では、各電流密度について電池電圧は低下し、特に1000mA/cm<sup>2</sup>では著しく低下した。このことから、本実施例の燃料電池では、少量の電解質溶液であっても、個々の触媒担持カーボンを確実に被覆して触媒近傍での三相界面の形成をより促進できたと考えられる。換言すれば、本実施例の電極触媒層形成用ペーストで電極触媒層を形成すれば、少量の電解質溶液体量で電極

30

40

50

(6)

特開平8-78021

9

10

触媒層における電極反応の効率を向上することができる。

【0041】更に、少量の電解質溶液量で触媒担持カーボンの表面を好適に被覆することができるため、反応ガスの拡散経路を過剰な電解質で埋めしまうことがない。よって、電極触媒層における反応ガスの拡散性が向上し電極反応の効率を向上することができる。また、高価な電解質の使用量の低減を通してコスト低減を図ることができる。

【0042】しかも、本実施例の燃料電池では、電流密度が $300\text{mA}/\text{cm}^2$ から $500\text{mA}/\text{cm}^2$ に、或いは $300\text{mA}/\text{cm}^2$ から $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ に上昇した際の電池電圧の変化率が、それぞれのサンプルNo.の燃料電池について小さい。サンプルNo.2の実施例燃料電池について具体的に説明すれば、電流密度が $300\text{mA}/\text{cm}^2$ から $500\text{mA}/\text{cm}^2$ に上昇した際には電池電圧は1.10から1.08となり、その変化率は0.98 ( $1.08/1.10$ )である。また、 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ から $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ に上昇した際には電池電圧は1.10から0.73となり、その変化率は0.66 ( $0.73/1.10$ )である。これに対して、比較例燃料電池(サンプルNo.2)では、それぞれ0.90 ( $0.92/1.02$ )、0.60 ( $0.61/1.02$ )である。従って、本実施例の電極触媒層形成用ペーストで電極触媒層を形成すれば、 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度領域であっても高い電池性能を得ることができる。

【0043】次ぎに、他の性能評価について説明する。評価対象である実施例の燃料電池と比較例の燃料電池は、上記した表1におけるサンプルNo.のものである。この性能評価では、各燃料電池のアノード52に水素ガスを、カソード50に不活性ガスである窒素ガスをそれぞれ供給しておき、アノード52側を基準電極とし、カソード50側の電位を掃引してサイクリックボルタシメトリーの評価を行なった。サイクリックボルタシメトリーは、多くの電気化学測定法の中で電極表面或いは電極表面近傍でどんな反応が起きているかを最も直観的に把握できる方法として知られている。カソード50側の電位の掃引は0.00~1.40V (v.s. VH2)の範囲で行ない、その掃引速度は $10\text{mV/sec}$ とした。そして、15サイクル以上経過後のカソード50側の掃引電位をデータとした。このデータから得られたサイクリックボルタモグラフに基づき電気二重層容量を求め、電解質溶液量に対応付けて電気二重層容量をグラフ化した。その結果を図4に示す。なお、この図4には、後述する第2実施例における結果も載せられている。

【0044】この図4から明らかなように、実施例の燃料電池では、触媒担持カーボン1gに対する電解質溶液量が3mlであるサンプルNo.3の燃料電池で電気二重層容量の飽和現象が見られた。これに対して、比較例

10

20

30

40

50

の燃料電池では、触媒担持カーボン1gに対する電解質溶液量が5mlとなって始めて電気二重層容量が飽和した。この結果、サイクリックボルタシメトリーの評価によても、本実施例の電極触媒層形成用ペーストで電極触媒層を形成すれば、少量の電解質溶液量で電極触媒層における電極反応の効率を向上することができる事が判明した。

【0045】次に、他の実施例(第2実施例)について説明する。この第2実施例では、電極触媒層形成用ペーストの調製工程が上記した第1実施例と相違し、燃料電池セル構造等は第1実施例と同一である。

【0046】この第2実施例における電極触媒層形成用ペーストの調製工程は、以下の通りである。

【0047】第1のペースト調製工程：触媒担持カーボンの正電荷帶電工程；

白金触媒を20wt%担持したカーボン粒子を、図5に示すペースト調製装置60の正電荷帶電室62に入れ込み、以下に説明するようにして正電荷に帶電する。

【0048】ここで、正電荷の帶電の説明に先立ち、ペースト調製装置60について説明する。ペースト調製装置60は、誘電体64を挟んで正電荷帶電室62と負電荷帶電室66とを備える。そして、各帶電室内の電極板62a, 66aには、スイッチ68が閉じられると、直流電源70の電荷を受けて正・負の電荷がかかる。正電荷帶電室62は、密閉されており、触媒担持カーボンやフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液を入れ込むための入り口バルブ62bと、封入物を排出するための排出バルブ62cを有する。

【0049】触媒担持カーボンが入り口バルブ62bから入れ込まれると、スイッチ68を閉じて正電荷帶電室62内の電極板62aを正電荷をかけ、正電荷帶電室62において触媒担持カーボンを正電荷に帶電させる。

【0050】第2のペースト調製工程：触媒担持カーボンの分散工程；

触媒担持カーボンが第1のペースト調製工程を経て正電荷に帶電している状態で、入り口バルブ62bから電解質膜10と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液(当該樹脂の固形分が5wt%で配合された溶液)と有機バインダとしてのエチレンギリコールモノイソプロピルエーテルおよびイソプロパノールをそれぞれ入れ込む。この際には、各溶液は、上記した第1実施例と同様に、触媒担持カーボン1gに対して秤量される。よって、この第2実施例でも、予め定められた比率で、触媒担持カーボンとフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液とが混じり合う。そして、図示しない超音波ホーンから正電荷帶電室62に超音波を放射して、正電荷帶電室62中で触媒担持カーボンをフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液に超音波分散させる。こうして、第2実施例の電極触媒層形成用ペーストが調製される。

【0051】正電荷に帶電済みの触媒担持カーボンは、

(7)

11

この第2のペースト調製工程において、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液中で電気的に反発しあい、カーボン同士が凝集することは少なくなる。そして、正電荷に帯電済みの触媒担持カーボンは、フッ素系スルホン酸高分子樹脂の陰性のイオン交換基（スルホン基）と電気化学的に引き合う。この結果、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液との混合の間に、触媒担持カーボンは、均一に分散し確実に高分子樹脂にて被覆される。

【0052】こうして第2実施例の調製工程を経た電極触媒層形成用ペーストから形成した電極触媒層であっても、触媒担持カーボンの凝集は見られず、個々の触媒担持カーボンが高分子樹脂に囲まれて覆われる。このため、この第2実施例の電極触媒層にあっても、個々の触媒担持カーボンにおける触媒近傍に三相界面を形成して反応サイトを十分に増大することができる。なお、電極触媒層形成時において、触媒担持カーボンの正電荷の帶電は消失するが、既に個々の触媒担持カーボンが高分子樹脂にて被覆済みなので、カーボン同士の凝集は起きず樹脂被覆に支障はない。

【0053】その後は、調製済みの電極触媒層形成用ペーストを排出バルブ62cから取り出し、上記した第1実施例と同様の膜成形、乾燥を経て電極触媒層を形成する。そして、第1実施例と同様にして燃料電池を製造する。

【0054】こうして完成した第2実施例の燃料電池についても、第1実施例と同様に、I-V特性評価とサイクリックボルタンメトリー評価を行なった。その結果は、表1および図5のグラフに示した。

【0055】この表1および図5から明かなように、第2実施例の電極触媒層形成用ペーストによつても、触媒近傍での三相界面の形成の促進を通じた電極反応の効率向上により、高い電池性能を得ることができた。

【0056】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0057】例えば、上記した実施例では、電極触媒層の形成に当たり、電極触媒層形成用ペーストを用いた膜成形により電極触媒層を別個に形成したが、これに限るわけではない。つまり、電極触媒層形成用ペーストを電解質膜10の両面或いはカソード50、アノード52の電解質側の電極表面に所定の割合で直接塗布して、電極触媒層を形成することもできる。この場合、種々の塗布方法、例えばスクリーン印刷法やドクターブレード法等を探ることができる。

特開平8-78021

12

## 【0058】

【発明の効果】以上詳述したように請求項1および請求項2記載の電極触媒層形成用ペーストを用いて電極触媒層を形成すれば、形成された電極触媒層において個々の触媒担持カーボン同士を凝集させることなく確実に高分子樹脂にて被覆する。この結果、請求項1および請求項2記載の電極触媒層形成用ペーストによれば、電極触媒層において個々の触媒担持カーボンの触媒近傍での三相界面の形成を促進して反応サイトを十分に増大させ、電極反応の効率をより向上することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電極触媒層形成用ペーストにおける触媒担持カーボンの高分子樹脂溶液における分散の様子を模式的に説明するための模式図。

【図2】本発明に係る電極触媒層形成用ペーストから形成した電極触媒層における触媒担持カーボンの高分子樹脂による被覆の様子を模式的に説明するための模式図。

【図3】実施例における燃料電池のセル構造の模式図。

【図4】実施例の電極触媒層形成用ペーストから形成した電極触媒層を有する燃料電池の性能評価を説明するためのグラフ。

【図5】第2実施例の電極触媒層形成用ペーストを調製するために用いたペースト調製装置60の概略構成図。

【図6】従来の電極触媒層形成用ペーストにおける触媒担持カーボンの高分子樹脂溶液における分散の様子を模式的に説明するための模式図。

【図7】従来の電極触媒層形成用ペーストから形成した電極触媒層における触媒担持カーボンの高分子樹脂による被覆の様子を模式的に説明するための模式図。

## 【符号の説明】

- 10…電解質膜
- 12…カソード側電極触媒層
- 14…アノード側電極触媒層
- 50…カソード
- 52…アノード
- 60…ペースト調製装置
- 62…正電荷帶電室
- 62a, 66a…電極板
- 62b…入り口バルブ
- 62c…排出バルブ
- 64…誘電体
- 66…負電荷帶電室
- 68…スイッチ
- 70…直流電源

10

20

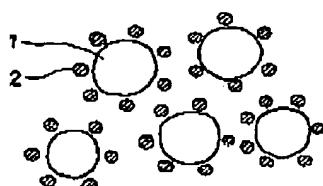
30

40

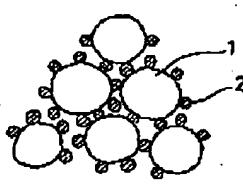
(8)

特開平8-78021

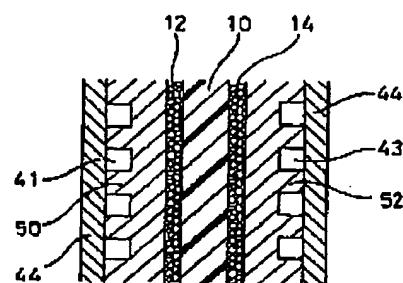
【図1】



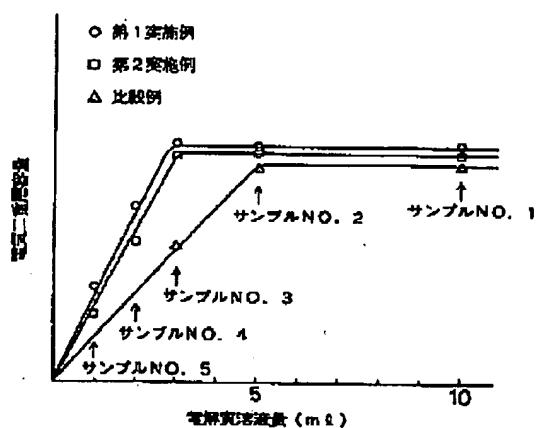
【図2】



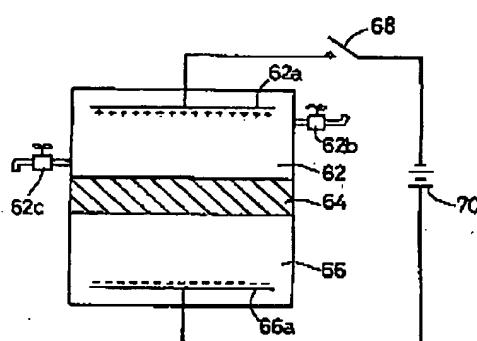
【図3】



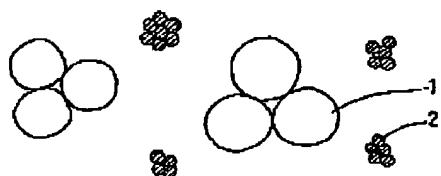
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

